

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/001489

International filing date: 02 February 2005 (02.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-028437
Filing date: 04 February 2004 (04.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

04. 2. 2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 4 日
Date of Application:

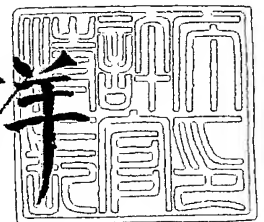
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 2 8 4 3 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 0 2 8 4 3 7]

出 願 人 三 菱 レ イ ヨ ン 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 1 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P160061000
【提出日】 平成16年 2月 4日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C09D151/08
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
 【氏名】 田中 基巳
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
 【氏名】 中村 淳一
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
 【氏名】 石井 弘樹
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
 【氏名】 土井 康敬
【発明者】
 【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
 【氏名】 棕田 貴寛
【特許出願人】
 【識別番号】 000006035
 【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社
 【代表者】 皇 芳之
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010054
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

トーブチルメタクリレートおよび／またはシクロヘキシルメタクリレート (a) 5～70 質量部と、加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体 (b) 0.5～20 質量部と、その他の共重合成分 (c) 10～94.5 質量部 ((a)、(b)、(c) の質量部の合計は 100 質量部) より構成される共重合体 (I) の水性ビニル系樹脂分散液と、コロイダルシリカ (II) を含有し、成分 (II) の固形分含有量が成分 (I) 100 質量部に対して 0.5～20 質量部であることを特徴とする水性被覆材。

【書類名】明細書

【発明の名称】水性被覆材

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐汚染性、耐候性、耐水性および耐凍害性に優れた水性被覆材に関するものである。本発明の水性被覆材は、セメントモルタル、スレート板、石膏ボード、押し出し成形板、発泡性コンクリート、金属、ガラス、磁器タイル、アスファルト、木材、防水ゴム材、プラスチック、珪酸カルシウム基材等の各種素材の表面仕上げに使用することができ、特に建築物、土木構造物等の躯体保護に使用する水性被覆材として有用である。

【背景技術】

【0002】

近年、建築物、土木構造物に使用する塗料分野においては、塗装作業や周辺住民の健康および環境保護を考慮して、有機溶剤を溶媒とする溶剤系塗料から、水を溶媒とする水性塗料への変換が図られている。また、建物の美観を長期間保護するというユーザーのニーズに応えるために、耐汚染性、耐候性、耐水性および耐凍害性を兼ね備えた塗料の開発が行われている。

例えば、特許文献1には、特定量以上の疎水性ラジカル重合性単量体を乳化重合せしめて得られる水性分散液、ワックス、およびコロイダルシリカを含有した塗料用水性分散体組成物が、優れた撥水性、耐候性および耐汚染性を示すことが記載されているが、耐候性の面ではまだ満足できるものではなく、また耐汚染性の面でも塗装被膜が撥水性であることから親油性汚染物質が付着しやすく満足できるものではない。

また、特許文献2では、特定のジオルガノポリシロキサンとアクリル酸エステル系モノマーの共重合体のエマルジョンにコロイダルシリカおよび縮合反応促進触媒を混合したジオルガノシロキサン／アクリル酸エステル系共重合体エマルジョンの製造方法が記載されており、この製造方法によって得られるエマルジョンからなる塗装被膜が、優れた耐凍害性と汚れの少ない硬化被膜となることが記載されているが、耐候性の面ではまだ満足できるものではなく、また耐汚染性の面でも塗装被膜が柔軟で、また親水性が不十分であることから親油性汚染物質が付着しやすく満足できるものではない。

また、特許文献3では、アクリルグラフトシリコーンエマルジョンとコロイダルシリカを含有した水性被覆組成物が記載されているが、耐候性の面ではまだ満足できるものではなかった。

また例えば、特許文献4では、特定量の加水分解性シリル基含有重合性不飽和単量体と特定量のポリジメチルシロキサン構造を有する重合性不飽和単量体を溶液重合し、得られた樹脂溶液に水を添加することにより得られたエマルジョンとコロイダルシリカを含む水系コーティング組成物が記載されているが、耐候性の面ではまだ満足できるものではなく、また耐汚染性の面でもポリジメチルシロキサン構造を有する重合性不飽和単量体由来のシリコーンオイルが塗装被膜の親水性を不十分にするため、親油性汚染物質が付着しやすく満足できるものではない。

【特許文献1】特開昭59-142262号公報

【特許文献2】特許第3223198号公報

【特許文献3】特開平9-165554号公報

【特許文献4】特開2000-104009号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

上述した通り、従来の水性塗料は耐汚染性を十分に満足するに至っていない。さらに、耐候性、耐水性および耐凍害性とのバランス化はより一層困難となっている。

本発明の課題は、耐汚染性、特に耐雨だれ汚染性のさらなる向上にあり、降雨等による水が塗装被膜と汚染物質との界面に浸透、流入し、その水とともに汚染物質を洗い流す効果（ローリングアップ機能）に着目し、塗装被膜の親水化による優れた耐汚染性と、優れ

た耐候性、耐水性および耐凍害性を兼ね備えた水性被覆材を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明の要旨は、 t -ブチルメタクリレートおよび／またはシクロヘキシルメタクリレート (a) 5～70質量部と、加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体 (b) 0.5～20質量部と、その他の共重合成分 (c) 10～94.5質量部 ((a)、(b)、(c) の質量部の合計は100質量部) より構成される共重合体 (I) の水性ビニル系樹脂分散液と、コロイダルシリカ (II) を含有し、成分 (II) の固形分含有量が成分 (I) 100質量部に対して0.5～20質量部であることを特徴とする水性被覆材にある。

【発明の効果】

【0005】

本発明の水性被覆材は、優れた耐汚染性、耐候性、耐水性および耐凍害性を発現する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明の水性被覆材は t -ブチルメタクリレートおよび／またはシクロヘキシルメタクリレート (a) 5～70質量部と、加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体 (b) 0.5～20質量部と、その他の共重合成分10～94.5質量部 (c) ((a)、(b)、(c) の質量部の合計は100質量部) より構成される共重合体 (I) の水性ビニル系樹脂分散液と、コロイダルシリカ (II) を含有し、成分 (II) の固形分含有量が成分 (I) 100質量部に対して0.5～20質量部であることを特徴としたものであり、さらには共重合体 (I) が、ジメチルシロキサンを繰り返し単位とする重合体ブロック (A)、上記のラジカル重合性単量体 (a) および (b) を含むラジカル重合性単量体を繰り返し単位とする重合体ブロック (B)、および該重合体ブロック (A) と該重合体ブロック (B) に共重合したケイ素含有グラフト交叉単位 (C) から構成されるグラフトブロック共重合体である水性被覆材とすることにより、より高度な耐汚染性、耐候性、耐水性および耐凍害性を発現することができる。

【0007】

本発明においては、まず、塗装被膜の耐候性、耐水性の点から、 t -ブチルメタクリレートおよび／またはシクロヘキシルメタクリレートを含有することが必要である。この含有量は、水性ビニル系樹脂分散液の共重合体 (I) の合計を100質量部とすると、5～70質量部の範囲内が好ましい。この含有量が5質量部以上であると、塗装被膜の耐水性および耐候性が向上し、70質量部以下であると、塗装被膜の耐凍害性を低下させることなく耐候性および耐水性をさらに向上できる。より好ましい含有量は、10～60質量部である。

また、本発明においては、塗装被膜の耐汚染性、耐候性および耐水性の点から、加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体を含有することが必要である。この含有量は、水性ビニル系樹脂分散液の共重合体 (I) の合計を100質量部とすると、0.5～20質量部の範囲内が好ましい。この含有量が0.5質量部以上であると、塗装被膜の耐汚染性、耐候性および耐水性が向上し、20質量部以下であると、塗装被膜の耐凍害性を低下させることなく耐汚染性、耐候性および耐水性をさらに向上できる。より好ましい含有量は、1～15質量部である。

【0008】

この加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体の具体例としては、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン等のビニルシラン類； γ -アクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルメチルジクロ

ロシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルトリクロロシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン等のアクリロイルオキシアルキルシラン類； γ -メタクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルメチルジクロロシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルトリクロロシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン等のメタクリロイルオキシアルキルシラン類などが挙げられる。中でも、ビニル重合反応性、耐汚染性、耐候性、耐水性を考慮すると、アクリロイルオキシアルキルシラン類、メタクリロイルオキシアルキルシラン類が特に好ましい。

【0009】

また、本発明において使用されるその他の共重合成分(c)としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*i*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチルアクリレート、*n*-アミル(メタ)アクリレート、*i*-アミル(メタ)アクリレート、*n*-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、ノニル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート等の炭素数1~18のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート類；シクロヘキシルアクリレート、*p*-*t*-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート等のシクロアルキル(メタ)アクリレート類；2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-(3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート等のヒドロキシ基含有ラジカル重合性単量体類；ヒドロキシポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリプロピレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリプロピレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、アリロキシポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、オクトキシ(ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシ(ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート等のポリアルキレンオキシド基含有(メタ)アクリレート類；*p*-ヒドロキシシクロヘキシル(メタ)アクリレート等のヒドロキシシクロアルキル(メタ)アクリレート類；ラクトン変性ヒドロキシ基含有ラジカル重合性単量体類；2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-アミノプロピル(メタ)アクリレート、2-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート類；(メタ)アクリルアミド、*N*-メチロールアクリルアミド、*N*-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有重合性単量体；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の多官能性(メタ)アクリレート類；ジアクリル酸亜鉛

、ジメタクリル酸亜鉛等の金属含有ラジカル重合性単量体；2-（2'-ヒドロキシ-5'-（メタ）アクリロキシエチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾールや、1-（メタ）アクリロイル-4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-（メタ）アクリロイル-4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-（メタ）アクリロイル-4-アミノ-4-シアノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン等の耐紫外線基含有（メタ）アクリレート；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレートメチルクロライド塩、アリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリロニトリル、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート等の他の（メタ）アクリル系単量体；アクロレイン、ダイアセトンアクリルアミド、ホルミルスチロール、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルイソブチルケトン、ピバリンアルデヒド、ジアセトン（メタ）アクリレート、アセトニトリルアクリレート、アセトアセトキシエチル（メタ）アクリレート等のアルデヒド基またはケト基に基づくカルボニル基含有単量体；スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、メトキシスチレン等の芳香族ビニル系単量体；1, 3-ブタジエン、イソプレン、2-クロル-1, 3-ブタジエン等の共役ジエン系単量体；（メタ）アクリル酸や、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸やそのハーフエステル等、2-（メタ）アクリロキシエチルフタル酸、2-（メタ）アクリロキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシル基含有単量体；酢酸ビニル、塩化ビニル、エチレン、プロピオン酸ビニル等のラジカル重合性単量体および後述するグラフト交叉点を有するシロキサン重合体が挙げられるが、ラジカル重合可能なものであればこれらに限られるものではない。

上記のその他の共重合成分（c）の中でも、グラフト交叉点を有するシロキサン重合体を用い、特定の構造を有する共重合体（I）とすることにより、より高度な塗装被膜の耐汚染性、耐候性、耐水性および耐凍害性を発現することができる。

【0010】

共重合体（I）の特定の構造とは、ジメチルシロキサンを繰り返し単位とする重合体ブロック（A）、上記のラジカル重合性単量体（a）および（b）を含むラジカル重合性単量体を繰り返し単位とする重合体ブロック（B）、および該重合体ブロック（A）と該重合体ブロック（B）に共重合したケイ素含有グラフト交叉単位（C）から構成されるグラフトブロック共重合体である。

グラフトブロック共重合体を構成する重合体ブロック（A）は、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等のジメチルジアルコキシシラン類や、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン、テトラデカメチルシクロヘプタシロキサン、ジメチルサイクリックス（ジメチルシロキサン環状オリゴマー3～7量体混合物）等のジメチルシロキサン環状オリゴマー類や、ジメチルジクロロシラン等を原料として合成することができる。得られる樹脂の熱安定性等の性能やコストを考慮すると、重合体ブロック（A）の原料として最も好適なのは、ジメチルシロキサン環状オリゴマーである。

また、重合体ブロック（A）の重量平均分子量は10,000以上であることが好ましい。重量平均分子量が10,000未満では、得られる塗装被膜の耐久性が低下する傾向にあるためである。より好ましくは50,000以上である。

【0011】

グラフトブロック共重合体を構成する重合体ブロック（B）に用いられるラジカル重合性単量体としては、上記のラジカル重合性単量体（a）および（b）を含むことが必要であり、その他の共重合成分（c）を必要に応じて適宜選択して使用できる。

重合体ブロック（B）は、グラフトブロック共重合体100質量部中、50～99.7質量部の範囲内で含有されていることが好ましい。重合体ブロック（B）の含有量が50質量部以上であれば、塗装被膜の硬度、強度および耐汚染性が向上する傾向にある。また、99.7質量部以下であれば、塗装被膜の耐候性、耐水性および耐凍害性の低下を抑制

できる傾向にある。より好ましい含有量は、60～99質量部である。

【0012】

グラフトブロック共重合体を構成するケイ素含有グラフト交叉剤 (C) は、得られる塗装被膜の透明性を確保する成分である。このケイ素含有グラフト交叉剤 (C) としては、例えば、分子中に1個以上の加水分解性シリル基、および1個以上のビニル重合性官能基またはメルカプト基を含有する化合物が挙げられる。加水分解性シリル基としては、重合反応性、取り扱いの容易さ、コスト等を考慮すると、アルコキシシリル基が好ましい。

このケイ素含有グラフト交叉剤 (C) の具体例としては、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン等のビニルシラン類； γ -アクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルメチルジクロロシラン、 γ -アクリロイルオキシエチルトリクロロシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、 γ -アクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン等のアクリロイルオキシアルキルシラン類； γ -メタクリロイルオキシエチルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルメチルジクロロシラン、 γ -メタクリロイルオキシエチルトリクロロシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジクロロシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリクロロシラン等のメタクリロイルオキシアルキルシラン類； γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン等のメルカプトアルキルシラン類；などが挙げられる。中でも、ビニル重合反応性、耐汚染性、耐候性および耐水性を考慮すると、アクリロイルオキシアルキルシラン類、メタクリロイルオキシアルキルシラン類、メルカプトアルキルシラン類が特に好ましい。これらは必要に応じて1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用できる。

ケイ素含有グラフト交叉剤 (C) は、グラフトブロック共重合体中のケイ素原子の合計100モル%を基準にして、0.5～50モル%の範囲内であることが好ましい。この含有量が0.5モル%以上であれば、塗装被膜の透明性が向上する傾向にあり、50モル%以下であれば、塗装被膜性能が向上する傾向にある。より好ましい含有量は、1～15モル%である。含有量が1モル%以上であれば、得られる塗装被膜の透明性が極めて良好となり、15モル%以下であれば、乳化重合の際のラテックス安定性が良好となる。

【0013】

重合体ブロック (A) および (B) の合計量は、グラフトブロック共重合体100質量部中、0.3～50質量部の範囲内で含有されていることが好ましい。重合体ブロック (A) および (B) の合計量が0.3質量部以上であれば、塗装被膜の耐候性、耐水性および耐凍害性が向上する傾向にある。また、50質量部以下であれば、塗装被膜の硬度、強度の低下を抑制できる傾向にある。より好ましい含有量は、1～40質量部である。

また、上記のその他の共重合成分 (c) の中でも、下記に示す特定のラジカル重合性単量体を共重合することにより、より高度な耐汚染性、耐候性、耐水性および耐凍害性等の特性を発現することができる。

まず、水性ビニル系樹脂分散液の貯蔵安定性、顔料や添加物を入れ塗料化する際の配合安定性の点から、その他の共重合成分 (c) として、エチレン性不飽和カルボン酸単量体を含有することが好ましい。この含有量は、水性ビニル系樹脂分散液の共重合体 (I) の合計を100質量部とすると、0.1～10質量部の範囲内が好ましい。この含有量が0.1質量部以上であると水性ビニル系樹脂分散液の貯蔵安定性が向上し、本発明の水性被覆材に顔料を入れて着色した場合、凝集物が発生するような問題を回避することができ

る。また、この含有量が10質量部以下であると、塗装被膜の耐候性および耐水性を低下させることなく貯蔵安定性、配合安定性をさらに向上することができる。より好ましい含有量は、0.5～8質量部である。

このエチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノブチル、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノブチル、ビニル安息香酸、シュウ酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、5-メチルー1,2-シクロヘキサンジカルボン酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フタル酸モノヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、マレイン酸モノヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、マレイン酸ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフタル酸モノヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは必要に応じて1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用できる。

【0014】

また、水性ビニル系樹脂分散液の配合安定性や塗装被膜の耐汚染性、耐候性、耐水性および各種素材に対する密着性の点から、その他の共重合成分(c)として、ヒドロキシル基含有ラジカル重合性単量体および/またはポリオキシアルキレン基含有ラジカル重合性単量体を含有することが好ましい。この含有量は、水性ビニル系樹脂分散液の共重合体(I)の合計を100質量部とすると、0.5～20質量部の範囲内が好ましい。この含有量が0.5質量部以上であると水性ビニル系樹脂分散液の配合安定性や塗装被膜の耐汚染性、耐候性、耐水性および各種素材に対する密着性が向上し、20質量部以下であると、塗装被膜の耐候性および耐水性を低下させることなく水性ビニル系樹脂分散液の配合安定性や塗装被膜の耐汚染性および各種素材に対する密着性をさらに向上することができる。より好ましい含有量は、1～12質量部である。

このヒドロキシル基含有ラジカル重合性単量体としては、例えば、ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

また、このポリオキシアルキレン基含有ラジカル重合性単量体としては、例えば、ヒドロキシポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリエチレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリプロピレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ヒドロキシ(ポリプロピレンオキシド-ポリテトラメチレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート等の末端ヒドロキシ型ポリアルキレンオキシド基含有ラジカル重合性単量体や、メトキシポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ラウロキシポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ステアロキシポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、アリロキシポリエチレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレンオキシドモノ(メタ)アクリレート、オクトキシ(ポリエチレンオキシド-ポリプロピレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシ(ポリエチレンオキシド-プロピレンオキシド)モノ(メタ)アクリレート等のアルキル基末端型ポリアルキレンオキシド基含有ラジカル重合性単量体が挙げられる。

これらは必要に応じて1種を単独で、または2種以上を組み合わせ使用できる。

【0015】

また、塗装被膜の耐汚染性、耐候性、耐水性および各種素材に対する密着性の点から、その他の共重合成分(c)として、自己架橋性官能基含有ラジカル重合性単量体を含有することが好ましい。この含有量は、水性ビニル系樹脂分散液の共重合体(I)の合計を100質量部とすると、0.1~15質量部の範囲内が好ましい。この含有量が0.1質量部以上であると塗装被膜の耐汚染性、耐候性、耐水性および各種素材に対する密着性が向上し、15質量部以下であると、塗装被膜の耐水性および耐候性を低下させることなく塗装被膜の耐汚染性および各種素材に対する密着性をさらに向上することができる。より好ましい含有量は、0.5~12質量部である。

ここで、自己架橋性官能基含有ラジカル重合性単量体とは、樹脂が樹脂分散液中に分散し、室温で保管されている間は化学的に安定であって、塗装時の乾燥、加熱あるいはその他の外的要因によって側鎖官能基同士の反応を生じ、該側鎖基間に化学結合を生じるような官能基を有するラジカル重合性単量体を指す。この自己架橋性官能基含有ラジカル重合性単量体としては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート等のオキシラン基含有ラジカル重合性単量体、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド等のエチレン性不飽和アミドのアルキロールまたはアルコキシアルキル化合物が挙げられる。これらは必要に応じて1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用できる。

【0016】

また、塗装被膜の耐候性の点から、その他の共重合成分(c)として、耐紫外線ラジカル重合性単量体を含有することが好ましい。この含有量は、水性ビニル系樹脂分散液の共重合体(I)の合計を100質量部とすると、0.1~10質量部の範囲内が好ましい。この含有量が0.1質量部以上であると塗装被膜の耐候性が向上し、10質量部以下であると、重合安定性を低下させることなく塗装被膜の耐候性をさらに向上することができる。より好ましい含有量は、0.5~8質量部である。

この耐紫外線ラジカル重合性単量体としては、代表的には、光安定化作用を有する(メタ)アクリレート、紫外線吸収性成分を有する(メタ)アクリレートが挙げられる。光安定化作用を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジン、4-シアノ-4-(メタ)アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン等が挙げられる。紫外線吸収性成分を有する(メタ)アクリレートとしては、例えば、2-[2-ヒドロキシ-5-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-tert-アミル-5-(メタ)アクリロイルオキシエチルフェニル]-2H-ベンゾトリアゾール等が挙げられる。これらは必要に応じて1種を単独で、または2種以上を組み合わせて使用できる。

【0017】

上述した好ましい5種のその他の共重合成分(c)、すなわち、エチレン性不飽和カルボン酸単量体、ヒドロキシル基含有ラジカル重合性単量体、ポリオキシアルキレン基含有ラジカル重合性単量体、自己架橋性官能基含有ラジカル重合性単量体、耐紫外線ラジカル重合性単量体は、必要に応じて2種以上を併用することも好ましい。

【0018】

水性ビニル系樹脂分散液は、各種のラジカル重合性単量体を、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法の公知の重合法により重合させて得ることができる。特に、乳化重合法によりエマルション形態の水性ビニル系樹脂分散液を得ることが、水性被覆材の貯蔵安定性、塗装被膜の硬度、耐汚染性、耐候性および耐水性等の諸物性の点から好ましい。乳化重合法によりエマルションを得る為には、例えば、界面活性剤の存在下、ラジカル重合性単量体混合物を重合系内に供給し、ラジカル重合開始剤により重合を行わせる方法等

の公知の方法を使用することができる。

開始剤は一般的にラジカル重合に使用されるものが使用可能であり、その具体例としては、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル等の油溶性アゾ化合物類や2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシエチル)]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]およびその塩類、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]およびその塩類、2, 2'-アゾビス[2-(3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]およびその塩類、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}およびその塩類、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)およびその塩類、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピルアミジン)およびその塩類、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]およびその塩類等の水溶性アゾ化合物、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーオキシド、t-ブチルハイドロパーオキシド、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート等の有機過氧化物類等が挙げられる。これらの開始剤は単独でも使用できるほか、2種類以上の混合物としても使用できる。また、重合速度の促進、および70℃以下での低温の重合を望まれるときには、例えば、重亜硫酸ナトリウム、硫酸第一鉄、アスコルビン酸塩、ロンガリット等の還元剤をラジカル重合触媒と組み合わせて用いると有利である。

ラジカル重合開始剤の添加量は、通常、ラジカル重合性単量体の全量に対して0.01~10重量%の範囲であるが、重合の進行や反応の制御を考慮に入れると、0.05~5重量%の範囲が好ましい。

【0019】

水性ビニル系樹脂分散液中の重合体の分子量を調整する場合には、分子量調整剤として、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン、n-テトラデシルメルカプタン、n-ヘキシルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、臭化エチレン等のハロゲン化合物； α -メチルスチレンダイマー等の公知の連鎖移動剤を用いることで、その調整が可能である。通常、ラジカル重合性単量体の全量に対して1重量%以下である。

また、水性ビニル系樹脂分散液は、共重合体(I)の合計100質量部に対し、界面活性剤を0.1~10質量部を含むことが好ましい。界面活性剤が0.1質量部以上存在することによって、水性被覆材の貯蔵安定性が向上し、界面活性剤存在下に乳化重合する場合には重合時の安定性も向上する。また、界面活性剤を10質量部以下とすることによって、耐水性を損なうことなく塗料化配合時の安定性、経時的安定性等を維持することができる。より好ましい含有量は、0.5~8質量部である。

この界面活性剤としては、従来より知られる各種のアニオン性、カチオン性、またはノニオン性の界面活性剤、さらには高分子乳化剤が挙げられる。また、界面活性剤成分中にエチレン性不飽和結合を持つ、いわゆる反応性乳化剤も使用できる。中でも塗装被膜の耐候性、耐水性の点から反応性乳化剤を使用することが好ましい。

【0020】

乳化重合法により得たエマルションは、重合後、塩基性化合物の添加により系のpHを中性領域~弱アルカリ性、すなわちpH6.5~10.0程度の範囲に調整することで系の安定性を高めることができる。この塩基性化合物としては、例えば、アンモニア、トリエチルアミン、プロピルアミン、ジブチルアミン、アミルアミン、1-アミノオクタン、2-ジメチルアミノエタノール、エチルアミノエタノール、2-ジエチルアミノエタノール

、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、1-ジメチルアミノ-2-プロパノール、3-ジメチルアミノ-1-プロパノール、2-プロピルアミノエタノール、エトキシプロピルアミン、アミノベンジルアルコール、モルホリン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

【0021】

次に、グラフトブロック共重合体のエマルジョンを好適に製造することができる製造方法について以下に説明するが、この方法に特に限定されるものではない。

グラフトブロック共重合体のエマルジョンは、環状ジメチルシロキサンオリゴマーおよびラジカル重合性官能基および／またはメルカプト基を含有する多官能アルコキシシランからなるグラフト交叉剤を酸性乳化剤の存在下で乳化重合し、中和した後に、ラジカル重合性単量体をラジカル重合開始剤の存在下でグラフト共重合することによって好適に製造することができる。

環状ジメチルシロキサンオリゴマーおよびグラフト交叉剤の合計量と、水との比率は任意に選択できるが、重量比にて1:1～1:9の範囲が好ましい。

酸性乳化剤は、環状ジメチルシロキサンオリゴマーを開環できるものであれば特に限定させないが、重合に適した酸性乳化剤の例としてはドデシルベンゼンスルホン酸が挙げられる。酸性乳化剤の好ましい使用量は、目的とするエマルジョンの粒子径、固形分量、重合温度および他の界面活性剤の併用により変化するが、シロキサンの重合を速やかに進行させるためには環状ジメチルシロキサンオリゴマーとグラフト交叉剤の合計量に対して0.5重量%以上用いることが好ましい。

環状ジメチルシロキサンオリゴマーとグラフト交叉剤の乳化重合温度は、特に限定されないが、反応率を上げ、より速やかに重合を進行させるためには、少なくとも一度は60℃以上の熱履歴を受けることが好ましく、さらに好ましくは75℃以上である。

【0022】

得られるシロキサン重合体エマルジョンの粒子径は、原料の予備分散の度合い、乳化剤量、重合温度および原料の供給方法によって制御できる。より小さい粒子径を有するエマルジョンは、原料と水を乳化剤の存在下でホモジナイザーなどの高シェア発生装置により予備乳化するか、原料または予備乳化液を水中に滴下するか、乳化剤を増量するか、重合温度を上昇させるかのいずれかの方法あるいはこれらの方法を適宜組み合わせることにより得ることができる。

得られたシロキサン重合体のエマルジョンは強い酸性であるので、シロキサンの重合終了後に中和する必要がある。中和の使用される塩基性化合物は、特に限定されないが、上記の塩基性化合物が使用できる。これら塩基性化合物を直接、または水溶液でエマルジョンに添加し中和を行う。

続いて行われるラジカル重合性単量体のグラフト共重合には上記に例示したラジカル重合開始剤を使用し、ラジカル重合性単量体の仕込み方法は、特に制限されず、一括仕込み、滴下、あるいは、一部をあらかじめ仕込んだ後に残りを滴下する等のいずれの方法でもよい。また、ラジカル重合性単量体のグラフト共重合時またはグラフト共重合終了時に乳化剤を追加添加してもよい。重合温度は特に限定されないが、通常40～90℃の範囲である。

【0023】

本発明の水性被覆材はコロイダルシリカ(II)を必須成分として含有するものであり、上記の水性ビニル系樹脂分散液とコロイダルシリカ分散液を混合することにより得られるものである。

本発明の水性被覆材中におけるコロイダルシリカ(II)の固形分含量は、上記の共重合体(I)100質量部に対して0.5～20質量部の範囲であることが必要である。この含有量が0.5質量部以上であると塗装被膜の耐汚染性が向上し、20質量部以下であると塗装被膜の透明性、耐候性、耐水性および耐凍害性を低下させることなく塗装被膜の耐汚染性をさらに向上することができる。より好ましい含有量は、1～18質量部である。

。本発明に用いるコロイダルシリカは、シリカの平均粒子径が1～100nmのものが好ましい。100nmを超えるものを使用すると、得られる塗装被膜の透明性、耐凍害性が低位になる傾向にある。より好ましくは1～80nmである。また、本発明に用いるコロイダルシリカ(II)としては、シラン化合物等で表面処理を施したものでよい。

【0024】

酸性を示す水性コロイダルシリカの具体的としては、例えば、商品名：スノーテックスOXS(SiO₂固形分10%)、スノーテックスOS(SiO₂固形分20%)、スノーテックスO(SiO₂固形分20%)、スノーテックスO-40(SiO₂固形分40%)、スノーテックスOL(SiO₂固形分20%)、スノーテックスOUP(SiO₂固形分15%) (以上は日産化学工業(株)製)、アデライトAT-20Q(旭電化工業(株)製、SiO₂固形分20%)、カタロイドSN(触媒化成工業(株)製、SiO₂固形分20%)、シリカドール-20A(日本化学工業(株)製、SiO₂固形分20%)などが挙げられる。

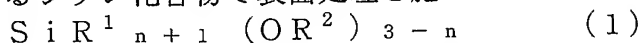
塩基性を示す水性コロイダルシリカの具体例としては、例えば、商品名：スノーテックスXS(SiO₂固形分20%)、スノーテックス20(SiO₂固形分20%)、スノーテックス30(SiO₂固形分30%)、スノーテックス40(SiO₂固形分40%)、スノーテックス50(SiO₂固形分50%)、スノーテックスC(SiO₂固形分20%)、スノーテックスN(SiO₂固形分20%)、スノーテックスS(SiO₂固形分30%)、スノーテックスCM(SiO₂固形分30%)、スノーテックスUP(SiO₂固形分20%)、スノーテックス20L(SiO₂固形分20%)、スノーテックスXL(SiO₂固形分40%)、スノーテックスZL(SiO₂固形分40%)、MP-2040(SiO₂固形分40%)、MP-4540M(SiO₂固形分40%)、スノーテックスPS-S(SiO₂固形分19%)、スノーテックスPS-M(SiO₂固形分20%) (以上は日産化学工業(株)製)、アデライトAT-20(SiO₂固形分20%)、アデライトAT-20N(SiO₂固形分20%)、アデライトAT-20A(SiO₂固形分20%) (以上は旭電化工業(株)製)、カタロイドS-20H(SiO₂固形分20%)、カタロイドSI-30(SiO₂固形分30%)、カタロイドSI-80P(SiO₂固形分40%)、カタロイドSA(SiO₂固形分30%) (以上は触媒化成工業(株)製)、シリカドール-20(SiO₂固形分20%)、シリカドール20B(SiO₂固形分20%) (以上は日本化学工業(株)製)などが挙げられる。

カチオン性コロイダルシリカとしては、スノーテックスAK(日産化学工業(株)製、SiO₂固形分19%)、アデライトCT-100(旭電化工業(株)製、SiO₂固形分20%)、シリカドール-20P(日本化成工業(株)製、SiO₂固形分20%)などが挙げられる。

これらのコロイダルシリカを単独で、または2種以上を組み合わせて使用できる。

【0025】

また、本発明に用いるコロイダルシリカ(II)としては、下記一般式(1)で示されるシラン化合物で表面処理を施したものでよい。



(式中、R¹は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基、R²は水素原子またはエーテル結合を含みうる炭素数1～10の炭化水素基、nは0～2の整数を示す。)

上記一般式(1)で示されるシラン化合物の具体例としては、トリメトキシシラン、ジメトキシシラン、ジメトキシジメチルシラン、メトキシトリメチルシラン、トリエトキシシラン、ジエトキシメチルシラン、ジメチルエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメトキシフェニルシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジエトキシフェニルシラン等を挙げることができる。これらは単独または2種以上を併用して使用することができるが、特にトリメトキシメチルシランが好ましい。

【0026】

コロイダルシリカをシラン化合物で表面処理する方法としては、共重合体(I)の水性

ビニル系樹脂分散液にコロイダルシリカ、および上記シラン化合物から選ばれる少なくとも一種のシラン化合物を添加し、室温から100℃の温度で任意の時間攪拌する方法が挙げられる。

また、別の方法としては、予めコロイダルシリカ、およびシラン化合物の少なくとも一種を室温から100℃の温度で任意の時間攪拌することによって得られた、シラン化合物で表面処理されたコロイダルシリカを共重合体(I)の水性ビニル系樹脂分散液中に添加する方法等が挙げられるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。

コロイダルシリカを表面処理する際に使用されるシラン化合物の量は、コロイダルシリカの固形分含量100質量部に対して、1~60質量部の範囲であることが好ましい。この含有量が1質量部以上であると塗装被膜の耐候性が向上し、60質量部以下であると、貯蔵安定性や塗装被膜の耐汚染性および耐水性を低下させることなく塗装被膜の耐候性をさらに向上することができる。より好ましい含有量は、5~40質量部である。

本発明の水性被覆材は、通常、固形分20~80質量%の範囲で使用される。また、コーティング材料として高度な性能を発現させるために、各種顔料、消泡剤、顔料分散剤、レベリング剤、たれ防止剤、艶消し剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱性向上剤、スリップ剤、防腐剤、可塑剤、造膜助剤等の各種添加剤を含んでもよく、さらに他のエマルション樹脂、水溶性樹脂、粘性制御剤、メラミン類等の硬化剤と混合して使用してもよい。

【0027】

造膜助剤の具体例としては、メタノール、エタノール、2-プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノn-ブチルエーテル、ジプロピレングリコールn-ブチルエーテル、トリプロピレングリコールn-ブチルエーテル等が挙げられる。

本発明の水性被覆材を用いて各種材料の表面に被膜を形成する為には、例えば、噴霧コート法、ローラーコート法、バーコート法、エアナイフコート法、刷毛塗り法、ディッピング法等の各種の塗装法を適宜選択して実施すればよい。また、本発明の水性被覆材は、室温乾燥または50~200℃で加熱乾燥することで、十分に造膜した被膜を得ることができる。

【実施例】

【0028】

以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。なお、以下の記載において「部」は質量基準である。水性被覆材の物性試験については、下記方法に従って試験を実施した。

<耐カーボン汚染性および耐候性の評価用試験板の作製>

リン酸亜鉛処理鋼板（ボンデライト#100処理鋼板、板厚0.8mm、縦150mm×横70mm）に、評価用クリアー塗料を乾燥膜厚が50μmになるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥したものを、耐カーボン汚染性および耐候性の評価用塗板とした。

<耐屋外曝露汚染性の評価用試験板の作成>

リン酸亜鉛処理鋼板（ボンデライト#100処理鋼板、板厚0.8mm、縦300mm×横100mm）に、中塗りとしてダイヤナールLX-2011（三菱レイヨン（株）商品名）を使用した白エナメル塗料（PVC=40%）を乾燥膜厚が50μmになるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した。次いで、評価用クリアー塗料を乾燥膜厚が50μmになるようにスプレー塗装し、120℃で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥したものを、耐屋外曝露汚染性の評価用塗板とした。

<耐凍害性の評価用試験板の作製>

石膏スラグパーライト板（厚さ12mm）にシーラーとしてダイヤナールLX-1010（三菱レイヨン（株）商品名）を使用した白エナメル塗料（PVC=40%）を塗着量が90~100g/m²（wet質量）となるようにスプレー塗装し、120℃で5分間

乾燥した。次いで、中塗りとしてダイナール L X-2011 (三菱レイヨン (株) 商品名) を使用した白エナメル塗料 (PWC=40%) を塗着量が $90 \sim 100 \text{ g/m}^2$ (wet 質量) となるようにスプレー塗装し、 120°C で5分間乾燥した。次いで、評価用クリヤー塗料を塗着量が $90 \sim 100 \text{ g/m}^2$ (wet 質量) となるようにスプレー塗装し、 120°C で5分間乾燥した後、室温で3日間乾燥したものを、耐凍害性の評価用塗板とした。

<試験方法>

(1) 耐カーボン汚染性

カーボン MA100 (三菱化学 (株) 製) の10%水溶液を評価用塗板の表面に塗布し、 50°C で2時間乾燥させた後、塗膜表面を水で洗浄し、乾いた布で塗膜表面を拭き取った。このようにしてカーボン汚染処理を行い、カーボン汚染を行う前と、カーボン汚染を行い洗浄した後の ΔL を色差計で測定し、以下の基準で判定した。

「◎」 : 1.0 未満

「○」 : 1.0 以上、2.0 未満

「×」 : 2.0 以上

(2) 耐屋外曝露汚染性

縦 300 mm × 横 100 mm の試験板を上方から3分の1の長さのところで、内角が 135° になるように折り曲げ、その試験板を名古屋市東区で南面に向かせ、面積が広い面 (垂直面) を垂直にし、さらに面積の狭い面 (上部面) が上部になるように設置し、2003年4月～9月の6ヶ月間曝露したのち、上部面の塗装被膜の曝露前後の白さの差 ΔL を色差計により測定し、垂直面は雨筋汚れの有無を目視にて評価した。判定基準を以下に示す。

(上部面の塗装被膜の曝露前後の白さの差 ΔL)

「◎」 : 2.5 未満

「○」 : 2.5 以上、5.0 未満

「○△」 : 5.0 以上、7.5 未満

「△」 : 7.5 以上、10.0 未満

「×」 : 10.0 以上

(垂直面の雨筋汚れの有無)

「◎」 : 雨筋汚染なし

「○」 : わずかに雨筋汚染が見られる

「×」 : 明らかに雨筋汚染が見られる

(3) 耐候性

試験板を 70 mm × 50 mm の大きさに切り取り、ダイプラ・メタルウエザー KU-R 4-W 型 (ダイプラ・ウインタス (株) 社製) にこの試験板を入れ、試験サイクル: 照射6時間/結露2時間、UV強度: 65 mW/cm^2 、ブラックパネル温度: 照射時 63°C /結露時 30°C 、湿度: 照射時 50% RH /結露時 96% RH の条件で、800時間経過後の 60° グロスの保持率を耐候性の指標とし、以下の基準で判定した。

「◎」 : 90% 以上

「○」 : 80% 以上、90% 未満

「○△」 : 70% 以上、80% 未満

「△」 : 60% 以上、70% 未満

「×」 : 60% 未満

(4) 耐凍害性

ASTM-C666A 法によって測定 (200 サイクル) し、以下の基準で判定した。

「◎」 : クラック、光沢変化なし

「○」 : クラックないが、光沢やや低下

「△」 : 軽微なクラック発生

「×」 : 著しいクラック発生

【0029】

<製造例 1>

環状ジメチルシロキサンオリゴマー 3~7 量体混合物 95 部と、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 5 部、脱イオン水 310 部およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 部からなる組成物を、ホモミキサーで予備混合し、圧力式ホモジナイザーを用いて 200 kg/cm^2 の圧力で強制乳化して、原料プレエマルションを得た。

次いで、水 90 部およびドデシルベンゼンスルホン酸 9 部を、攪拌機、還流冷却管、温度制御装置および滴下ポンプを備えたフラスコに仕込み、攪拌下に、フラスコの内温を 85°C に保ちながら、上記原料プレエマルションを 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 1 時間重合を進行させ、冷却して、ドデシルベンゼンスルホン酸と当モル量の水酸化ナトリウムを加えて、ポリオルガノシロキサン重合体水分散液 (SEm-1) を得た。固形分は 20% であった。

<製造例 2>

製造例 1 において、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシランをメチルビニルサイクリックスに変更した以外は製造例 1 と同様にして作製し、ポリオルガノシロキサン重合体分散液 (SEm-2) を得た。固形分は 20% であった。

【0030】

<実施例 1>

攪拌機、還流冷却管、温度制御装置、滴下ポンプを備えたフラスコに脱イオン水を 70 部およびアデカリアソープ SR-10 (旭電化 (株) 製、反応型アニオン性界面活性剤) を 0.5 部仕込み、フラスコの内温を 80°C に昇温した後、下記表 1 に示す共重合体 (I) の構成成分であるラジカル重合性単量体の混合物を 100 部、脱イオン水を 40 部およびアデカリアソープ SR-10 を 2 部予め乳化分散させたプレエマルション液と、過硫酸アンモニウム 5% 水溶液 3 部とを、3 時間かけて 2 系列滴下した。この滴下中はフラスコの内温を 80°C に保持し、滴下が終了してからさらに 80°C で 2 時間保持した。その後室温まで冷却し、28% アンモニア水溶液で中和した後、脱イオン水を添加して固形分濃度を 45% に調整し、水性ビニル系樹脂分散液を得た。

次いで上記の水性ビニル系樹脂分散液にスノーテックス O (日産化学工業 (株) 製、コロイダルシリカ水分散液、 SiO_2 固形分=20%) を 50 部 (固形分として 10 部) 添加して水性被覆材を得た。

また、造膜助剤としてブチルセロソルブを 2.5 部添加して塗料を調整し、耐カーボン汚染性、耐屋外曝露汚染性、耐候性および耐凍害性の試験を行った。その結果を下記表 1 に示す。

【0031】

<実施例 2~11>

実施例 1 のプレエマルション液のラジカル重合性単量体の混合物を表 1 に記載の通り変更した以外は実施例 1 と同様にして作製して水性被覆材を得た。

また、造膜助剤としてブチルセロソルブを 2.5 部添加して塗料を調整し、耐カーボン汚染性、耐屋外曝露汚染性、耐候性および耐凍害性の試験を行った。その結果を下記表 1 に示す。

<実施例 12>

攪拌機、還流冷却管、温度制御装置、滴下ポンプを備えたフラスコにポリオルガノシロキサン重合体分散液 (SEm-1) を 2.5 部 (固形分として 0.5 部)、脱イオン水を 70 部およびアデカリアソープ SR-10 を 0.5 部仕込み、フラスコの内温を 80°C に昇温した後、下記表 1 に示す共重合体 (I) の構成成分であるラジカル重合性単量体の混合物 (SEm-1 は除く) を 99.5 部、脱イオン水を 40 部およびアデカリアソープ SR-10 を 2 部予め乳化分散させたプレエマルション液と、過硫酸アンモニウム 5% 水溶液 3 部とを、3 時間かけて 2 系列滴下した。この滴下中はフラスコの内温を 80°C に保持し、滴下が終了してからさらに 80°C で 2 時間保持した。その後室温まで冷却し、28% アンモニア水溶液で中和した後、脱イオン水を添加して固形分濃度を 45% に調整し、水性ビニル系樹脂分散液を得た。

次いで上記の水性ビニル系樹脂分散液にスノーテックスOを25部（固形分として5部）添加して水性被覆材を得た。

また、造膜助剤としてブチルセロソルブを25部添加して塗料を調整し、耐カーボン汚染性、耐屋外曝露汚染性、耐候性および耐凍害性の試験を行った。その結果を下記表2に示す。

【0032】

<実施例13>

実施例12のフラスコ初期仕込みのSEm-1の量を2.5部（固形分として0.5部）から25部（固形分として5部）に、脱イオン水の量を70部から50部に変更し、プレエマルション液のラジカル重合性単量体の混合物（SEm-1は除く）を表1に記載の通り変更した以外は実施例12と同様にして水性被覆材を得た。

また、造膜助剤としてブチルセロソルブを25部添加して塗料を調整し、耐カーボン汚染性、耐屋外曝露汚染性、耐候性および耐凍害性の試験を行った。その結果を下記表2に示す。

<実施例14>

実施例13のSEm-1をSEm-2に変更した以外は実施例13と同様にして水性被覆材を得た。

また、造膜助剤としてブチルセロソルブを25部添加して塗料を調整し、耐カーボン汚染性、耐屋外曝露汚染性、耐候性および耐凍害性の試験を行った。その結果を下記表2に示す。

【0033】

<実施例15>

実施例13と同様にして作製した水性ビニル系樹脂分散液に、スノーテックスOを25部（固形分として5部）に、メチルトリメトキシシラン0.25部を添加し、60℃で1時間攪拌することによって得られた表面処理されたコロイダルシリカの水分散液を添加して水性被覆材を得た。

また、造膜助剤としてブチルセロソルブを25部添加して塗料を調整し、耐カーボン汚染性、耐屋外曝露汚染性、耐候性および耐凍害性の試験を行った。その結果を下記表2に示す。

<実施例16>

実施例12のフラスコ初期仕込みのSEm-1の量を2.5部（固形分として0.5部）から125部（固形分として25部）に、脱イオン水の量を70部から0部に変更し、プレエマルション液のラジカル重合性単量体の混合物（SEm-1は除く）を表1に記載の通り、また脱イオン水を40部から30部に変更した以外は実施例12と同様にして水性被覆材を得た。

また、造膜助剤としてブチルセロソルブを25部添加して塗料を調整し、耐カーボン汚染性、耐屋外曝露汚染性、耐候性および耐凍害性の試験を行った。その結果を下記表2に示す。

<実施例17～20>

実施例13のスノーテックスOの量を25部（固形分として5部）から表1に記載の通りに変更した以外は実施例13と同様にして水性被覆材を得た。

また、造膜助剤としてブチルセロソルブを25部添加して塗料を調整し、耐カーボン汚染性、耐屋外曝露汚染性、耐候性および耐凍害性の試験を行った。その結果を下記表2に示す。

【0034】

<比較例1および4～8>

実施例1のプレエマルション液のラジカル重合性単量体の混合物を表2に記載の通り変更し、スノーテックスOの量を50部（固形分として10部）から表2に記載の通り変更した以外は実施例1と同様にして水性被覆材を得た。

また、造膜助剤としてブチルセロソルブを25部添加して塗料を調整し、耐カーボン汚

染性、耐屋外曝露汚染性、耐候性および耐凍害性の試験を行った。その結果を下記表 3 に示す。

<比較例 2>

攪拌機、還流冷却管、温度制御装置、滴下ポンプを備えたフラスコにポリオルガノシロキサン重合体分散液 (SEm-2) を 450 部 (固形分として 90 部)、下記表 2 に示す共重合体 (I) の構成成分であるメチルメタクリレート 10 部仕込み、フラスコの内温を 80℃ に昇温した後、過硫酸アンモニウム 5% 水溶液 3 部を添加した。添加した後に 80℃ で 2 時間保持した。その後室温まで冷却し、脱イオン水を添加して固形分濃度を 23% に調整し、水性ビニル系樹脂分散液を得た。

次いで上記の水性ビニル系樹脂分散液にスノーテックス O を 200 部 (固形分として 40 部) 添加して水性被覆材を得た。

また、造膜助剤としてブチルセロソルブを 25 部添加して塗料を調整し、耐カーボン汚染性、耐屋外曝露汚染性、耐候性および耐凍害性の試験を行った。その結果を下記表 3 に示す。

<比較例 3>

実施例 12 のフラスコ初期仕込みの SEm-1 の量を 2.5 部 (固形分として 0.5 部) から 100 部 (固形分として 20 部) に、脱イオン水の量を 70 部から 0 部に変更し、プレエマルション液のラジカル重合性単量体の混合物 (SEm-1 は除く) を表 1 に記載の通り変更した以外は実施例 2 と同様にして水性被覆材を得た。

また、造膜助剤としてブチルセロソルブを 25 部添加して塗料を調整し、耐カーボン汚染性、耐屋外曝露汚染性、耐候性および耐凍害性の試験を行った。その結果を下記表 3 に示す。

【0035】

【表1】

		実施例										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
水性被覆材の構成成分	(a) t-BMA					25	30	35	25	25	25	25
	CHMA	5	10	10	10		30	35				25
	(b) γ-マクリロイルオキシプロピルトリメチルシリラン	5	5	5	5	5	5	5	0.5	1	15	20
	SEm-1 (固形分量)											
	SEm-2 (固形分量)											
	MAA	2	2		2	2	2	2	2	2	2	2
	AA			2								
	2-HEMA	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	GMA			5								
	(c) RUVA-93				2							
	アデカスタブLA-82				1							
	MMA	63	58	53	55	43	8		47.5	47	33	28
	n-BMA											
	2-EHA	21	21	21	21	21	21	19	21	21	21	21
	n-BA											
	FM-0725											
コロイダルシカ(Ⅱ)	スノーテックスO (固形分量)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	メルトリトキシジラン (表面処理剤)											
評価結果	耐カーボン汚染性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐屋外曝露汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○△	○	○	◎
	耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	◎
	耐凍害性	○△	○	◎	◎	◎	◎	◎	○△	○	◎	○

【0036】

【表2】

			実施例																	
			12	13	14	15	16	17	18	19	20									
水性被覆材の構成成分	共重合体 (I)	(a)	t-BMA																	
			CHMA	10																
		(b)	γ-メタクリロイルオキジプロピルトリメタクリレート	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
			SEm-1 (固形分量)	0.5	5		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
			SEm-2 (固形分量)			5														
			MAA	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
			AA																	
			2-HEMA	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
			GMA																	
			RUVA-93																	
	(c)	アデカスタブLA-82	38	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
		MMA	21	21	21	21														
		n-BMA																		
		2-EHA	19.5	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
		n-BA																		
コロイダルシリカ (Ⅱ)		FM-0725																		
		スノーテックスO (固形分量)	5	5	5	5	5	5	5	0.5	1	18	20							
評価結果	耐カーボン汚染性	メチルトリメタクリレート (表面処理剤)				0.25														
			◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
	耐屋外曝露汚染性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
		上部面 (∠L)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	耐凍害性	垂直面 (雨筋汚れ)		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【0037】

【表 3】

		比較例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
水性被覆材の構成成分	(a) t-BMA					75	25	25	25
	CHMA	2							
	(b) γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシジラン			0.2	2	5	25	5	5
	SEm-1(固形分量)			20					
	SEm-2(固形分量)		90						
	MAA			2		2	2	2	2
	AA	1			3				
	2-HEMA						4	4	4
	GMA								
	RUVA-93								
	(c) アデカスチア TM LA-82								
	MMA	60	10	35	55		23	43	43
	n-BMA			35					
コロイダルシカ(Ⅱ)	2-EHA	37		7.8		18	21	21	21
	n-BA				35				
	FM-0725				5				
	スノ-テックスO(固形分量)	30	40	12	10	10	10	0.2	25
	メチルトリメトキシジラン(表面処理剤)								
	耐カーボン汚染性	◎	×	×	○	◎	◎	×	◎
	耐屋外曝露汚染性	○△	×	△	△	○	◎	△	◎
	耐候性	×	×	×	×	○	◎	◎	△
	耐凍害性	×	○	○	△	×	×	◎	×
	評価結果								

【0038】

なお、表1、2中の略称は、以下の化合物を示す。

「t-BMA」:ターシャリーブチルメタクリレート
「CHMA」:シクロヘキシルメタクリレート
「MAA」:メタクリル酸
「AA」:アクリル酸
「2-HEMA」:2-ヒドロキシエチルメタクリレート
「GMA」:グリシジルメタクリレート
「RUVA-93」:2-(2'-ヒドロキシ-5'-メタアクリロイルオキシエチル
フェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(商品名、大塚化学(株)製)
「アデカスタブLA-82」:1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジルメタク
リレート(商品名、旭電化工業(株)製)
「MMA」:メチルメタクリレート
「n-BMA」:ノルマルブチルメタクリレート
「2-EHA」:2-エチルヘキシルアクリレート
「n-BA」:ノルマルブチルアクリレート
「FM-0725」:サイラプレーンFM-0725(商品名、チッソ(株)製)
スノーテックスO:(商品名、日産化学工業(株)製)

【0039】

表1および表2から明らかなように、実施例の水性被覆材は、耐汚染性(耐カーボン汚染性および耐屋外曝露汚染性)に優れ、耐候性および耐凍害性を兼ね備えている。これに対して、比較例の水性被覆材は、耐汚染性、耐候性、耐凍害性のバランス化は困難である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた耐汚染性と、優れた耐候性、耐水性および耐凍害性を兼ね備えた水性被覆材を提供すること。

【解決手段】 t-ブチルメタクリレートおよび／またはシクロヘキシルメタクリレート (a) 5～70質量部と、加水分解性シリル基含有ラジカル重合性単量体 (b) 0.5～20質量部と、その他の共重合成分 (c) 10～94.5質量部 ((a)、(b)、(c) の質量部の合計は100質量部) より構成される共重合体 (I) の水性ビニル系樹脂分散液と、コロイダルシリカ (II) を含有し、成分 (II) の固形分含有量が成分 (I) 100質量部に対して0.5～20質量部であることを特徴とする水性被覆材。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 2 8 4 3 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 0 3 5]

1. 変更年月日

1 9 9 8 年 4 月 2 3 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号

氏 名

三菱レイヨン株式会社